



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106118552 B

(45)授权公告日 2018.05.11

(21)申请号 201610505895.3

C09J 123/08(2006.01)

(22)申请日 2016.06.30

C09J 175/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C09J 133/08(2006.01)

申请公布号 CN 106118552 A

C09J 177/00(2006.01)

(43)申请公布日 2016.11.16

C09J 167/00(2006.01)

(73)专利权人 九牧厨卫股份有限公司

G25D 13/20(2006.01)

地址 362300 福建省泉州市南安经济开发区九牧工业园

G25D 13/04(2006.01)

(72)发明人 林孝发 林孝山 李伟宇 唐海舟  
王汉春

(56)对比文件

JP 特开平6-49423 A,1994.02.22,实施例

2.

US 4140668 A,1979.02.20,表7,实施例2.

JP 特开昭51-106140 A,1976.09.20,全文.

(74)专利代理机构 厦门市首创君合专利事务  
所有限公司 35204

CN 103031101 A,2013.04.10,全文.

代理人 张松亭

CN 104674323 A,2015.06.03,全文.

(51)Int.Cl.

CN 1453624 A,2003.11.05,全文.

C09J 129/04(2006.01)

审查员 刘枫

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种热水溶解型热熔胶及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种热水溶解型热熔胶,该热水溶解型热熔胶由20%~65%聚乙烯醇、20%~50%基体树脂、3~25%增粘树脂、增塑剂10~50%、0~10%填料及2%~5%功能助剂组成,常温下为固态,加热至软化点具有粘附性,耐常温水又可用于60℃-95℃的高温水中溶解去除,性能特殊,应用广泛。本发明还公开了采用上述热水溶解型热熔胶制作的遮蔽结构及应用该遮蔽结构的电泳工艺,相对于传统的遮蔽油墨,本发明的遮蔽结构去除方法简单,无需使用强碱或其他腐蚀性物质,不会对漆膜结构造成影响;同时可以根据需求形成各种图案,制程简单。

1. 一种热水溶解型热熔胶,其特征在于该热水溶解型热熔胶由20%~65%聚乙烯醇、20%~50%基体树脂、3~25%增粘树脂、增塑剂10~50%、0~10%填料及2%~5%功能助剂组成,其中

基体树脂为乙烯-醋酸乙烯共聚物、热塑性聚氨酯、乙烯-乙醇共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯高聚物、聚丙烯酸乙酯、聚酰胺、聚酯中的一种或其组合,

增粘树脂为松香、改性松香、C5石油树脂、C9石油树脂、C5/C9共聚树脂、氢化甲撑萘树脂、氢化C9树脂、萘烯树脂、松香酯、氢化松香酯、氧萘树脂中一种或其组合,

填料为硫酸钡、滑石粉、空心微珠、二氧化钛、白炭黑、高岭土、云母粉中的一种或其组合,

增塑剂为甘油、乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、己内酰胺、乙酰胺、聚乙二醇、三羟基甲基丙烷、邻苯二甲酸酯中的一种或其组合,

功能助剂为润滑剂、抗氧剂、粘度调节剂中一种或其组合;

通过对聚乙烯醇的醇解度和聚合度的调节使该热水溶解型热熔胶耐常温水而溶解于60°C~95°C的水中;该热水溶解型热熔胶的软化点为80°C~180°C。

2. 根据权利要求1所述的热水溶解型热熔胶,其特征在于:所述聚乙烯醇的聚合度为1000~1700,醇解度不小于98%。

3. 根据权利要求1所述的热水溶解型热熔胶,其特征在于:所述聚乙烯醇的聚合度大于等于1700,醇解度为92%~98%。

4. 根据权利要求1所述的热水溶解型热熔胶,其特征在于:所述聚乙烯醇是由比例为1.5~10:1的高聚合度中醇解度的聚乙烯醇和低聚合度高醇解度的聚乙烯醇复配形成的,其中低聚合度为800~1200,高醇解度为大于等于98%,高聚合度为1700~2500,中醇解度为92%~98%。

5. 根据权利要求1所述的热水溶解型热熔胶,其特征在于:该热水溶解型热熔胶由30%~50%聚乙烯醇、25%~40%基体树脂、5~15%增粘树脂、增塑剂15~30%、0~5%填料及2%~4%功能助剂组成。

6. 一种如权利要求1至5任一项所述的热水溶解型热熔胶的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

按照上述配比将称量好的增塑剂加入到一定量蒸馏水中搅拌均匀形成混合液,增塑剂总质量与水的质量比为1:5~1:20,再按照上述配比将聚乙烯醇在85°C~100°C下完全溶解于所述混合液中,搅拌均匀,静置片刻,真空除泡后进行干燥,干燥后得到增塑改性的聚乙烯醇片材,切片备用;

按所述配比称量配料,将聚乙烯醇切片和配比中的其余物料进行熔融共混形成所述的热水溶解型热熔胶。

7. 一种电泳工艺的遮蔽结构,其特征在于:所述遮蔽结构包括权利要求1~5任一项所述热水溶解型热熔胶。

8. 根据权利要求7所述的遮蔽结构,其特征在于:所述遮蔽结构是由所述热水溶解型热熔胶制成的网状结构或粉末结构。

9. 根据权利要求7所述的遮蔽结构,其特征在于:所述遮蔽结构是由该热水溶解型热熔胶压延于一网布上形成的膜状结构。

10. 一种电泳工艺,其特征在於包括以下步骤:

1) 将权利要求7至9任一项所述的遮蔽结构置于金属制品的表面并加热至软化点使其粘附于金属表面;

2) 对该金属表面进行一次电泳处理,通过电泳于金属表面裸露的区域沉积第一漆层并对第一漆层进行固化;

3) 将该遮蔽结构浸入水中使其溶解并通过清洗去除,其中水温为 $60^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$ ,浸泡时间为 $10\text{min}\sim 60\text{min}$ ;

4) 对该金属表面进行二次电泳处理,通过电泳在原遮蔽结构覆盖区域沉积与第一漆层颜色相异的第二漆层并对第二漆层进行固化,形成与该遮蔽结构形状相应的双色图案。

11. 根据权利要求10所述的电泳工艺,其特征在於:步骤1)中,所述遮蔽结构通过热压粘附于金属表面,热压温度为 $80^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ ,热压压力为 $0.05\sim 0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ ,时间为 $10\sim 120\text{s}$ 。

12. 根据权利要求10所述的电泳工艺,其特征在於:步骤3)中还包括向所述热水中添加适量二甲基亚砷或甘油、搅拌热水或超声波震动热水加速所述遮蔽结构清洗过程。

## 一种热水溶解型热熔胶及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,特别是涉及一种热水溶解型热熔胶及其应用。

### 背景技术

[0002] 金属制品单调的金属色或单色漆表面已经无法满足人们对产品外观多样化的需求,因而在金属制品表面保护的同时,形成多彩的装饰性图案外观以制造装饰性产品、与其他部件风格统一的产品或者新颖美观的产品逐渐得到重视,其制作工艺也日益发展。

[0003] 现有的图案外观制作方法包括表面喷涂涂料、热转印图案、印刷等,这些方式的装饰性油墨层与底漆是分开的,仅存在于产品表面而不穿透底漆,极易因磨损、腐蚀等而失去图案,尤其是在较严苛的使用环境中,例如卫浴产品的地漏、水龙头等长期处于潮湿、易腐蚀、常清洗的环境中,其外观寿命更难以长久维持,保质期短,这极大的影响了其使用。

[0004] 有鉴于此,电泳工艺逐渐得到重视。电泳工艺是以金属物表面为电极,依靠电场的作用使涂料在金属表面沉积形成漆膜的涂装方法,附着力强,不易受磨损,外观寿命长。现有的形成图案的双色电泳工艺,均是通过丝网印刷等方式涂覆油墨形成遮蔽层,进行一次电泳后清洗掉油墨,再进行二次电泳。现有的油墨具有如下缺点:1. 多为溶剂型,含有大量挥发溶剂对生产环境的污染性较大;2. 油墨印刷过程中易干燥,需不断补充溶剂,使用过程中工艺复杂;3. 需要固化,固化速度慢且增加了工艺复杂性及设备投入;4. 网版设计使用繁琐,有一定的寿命;5. 油墨清洗时必须使用强碱或其他腐蚀性物质作为清洗剂,清洗过程复杂且会对前道电泳膜层造成伤害,从而对其性能及外观影响较大,影响了装饰效果。

### 发明内容

[0005] 本发明提供了一种热水溶解型热熔胶及其应用,其克服了现有技术所存在的不足之处。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种热水溶解型热熔胶由20%~65%聚乙烯醇、20%~50%基体树脂、3~25%增粘树脂、增塑剂10~50%、0~10%填料及2%~5%功能助剂组成,其中

[0007] 基体树脂为乙烯-醋酸乙烯共聚物、热塑性聚氨酯、乙烯-乙醇共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯高聚物、聚丙烯酸乙酯、聚酰胺、聚酯中的一种或其组合,

[0008] 增黏剂为松香、改性松香、液体松香、C5石油树脂、C9石油树脂、C5/C9共聚树脂、氢化甲撑茛树脂、氢化C9树脂、萜烯树脂、松香酯、氢化松香酯、氧茛树脂、萜烯树脂中一种或其组合,

[0009] 填料为硫酸钡、滑石粉、空心微珠、二氧化钛、白炭黑、高岭土、云母粉中的一种或其组合,

[0010] 增塑剂为甘油、乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、丙三醇、己内酰胺、乙酰胺、聚乙二醇、三羟基甲基丙烷、邻苯二甲酸酯中的一种或其组合,

[0011] 功能助剂为润滑剂、抗氧剂、粘度调节剂中一种或其组合;

[0012] 该热水溶解型热熔胶溶解于60℃-95℃的水中；该热水溶解型热熔胶的软化点为80℃~180℃。

[0013] 优选的，所述聚乙烯醇的聚合度为1000~1700，醇解度不小于98%。

[0014] 优选的，所述聚乙烯醇的聚合度大于等于1700，醇解度为92%~98%。

[0015] 优选的，所述聚乙烯醇是由比例为1.5~10:1的高聚合度中醇解度的聚乙烯醇和低聚合度高醇解度的聚乙烯醇复配形成的，其中低聚合度为800~1200，高醇解度为大于等于98%，高聚合度为1700~2500，中醇解度为92%~98%。

[0016] 优选的，该热水溶解型热熔胶由30%~50%聚乙烯醇、25%~40%基体树脂、5~15%增粘树脂、增塑剂15~30%、0~5%填料及2%~4%功能助剂组成。

[0017] 一种上述热水溶解型热熔胶的制备方法包括以下步骤：

[0018] 按照上述配比将称量好的增塑剂加入到一定量蒸馏水中搅拌均匀形成混合液，增塑剂总质量与水的质量比为1:5~1:20，再按照上述配比将聚乙烯醇在85℃~100℃下完全溶解于所述混合液中，搅拌均匀，静置片刻，真空除泡后进行干燥，干燥后得到增塑改性的聚乙烯醇片材，切片备用；

[0019] 按所述配比称量配料，将聚乙烯醇切片和配比中的其余物料进行熔融共混形成所述热水溶解型热熔胶。

[0020] 一种电泳工艺的遮蔽结构，所述遮蔽结构包括上述热水溶解型热熔胶。

[0021] 优选的，所述遮蔽结构是由所述热水溶解型热熔胶制成的网状结构或粉末结构。

[0022] 优选的，所述遮蔽结构是由该热水溶解型热熔胶压延于一网布上形成的膜状结构。

[0023] 一种电泳工艺包括以下步骤：

[0024] 1) 将上述遮蔽结构置于金属制品的表面并加热至软化点使其粘附于金属表面；

[0025] 2) 对该金属表面进行一次电泳处理，通过电泳于金属表面裸露的区域沉积第一漆层并对第一漆层进行固化；

[0026] 3) 将该遮蔽结构浸入水中使其溶解并通过清洗去除，其中水温为60℃~95℃，浸泡时间为10min~60min；

[0027] 4) 对该金属表面进行二次电泳处理，通过电泳在原遮蔽结构覆盖区域沉积与第一漆层颜色相异的第二漆层并对第二漆层进行固化，形成与该遮蔽结构形状相应的双色图案。

[0028] 优选的，步骤1)中，所述遮蔽结构通过热压粘附于金属表面，热压温度为80℃-180℃，热压压力为0.05-0.5kg/cm<sup>2</sup>，时间为10-120s。

[0029] 优选的，步骤3)中还包括向所述热水中添加适量二甲基亚砜或甘油、搅拌热水或超声波震动热水加速所述遮蔽结构清洗过程。

[0030] 相较于现有技术，本发明具有以下有益效果：

[0031] 1. 热水溶解型热熔胶由聚乙烯醇、基体树脂、增粘树脂、增塑剂、填料及功能助剂组成，常温下为固体，加热软化后粘附性好，耐常温水并且可在高温水中溶解以便于去除，性能特殊，具有广泛的应用；其中聚乙烯醇是唯一可被细菌作为碳源和能源利用的乙烯基聚合物，在细菌和酶的作用下，46天可降解75%，属于生物可降解高分子材料，降解产物为二氧化碳和水，对环境无危害，绿色环保。

[0032] 2. 采用热水溶解型热熔胶制作遮蔽结构并粘附于金属表面,通过一次电泳于未遮蔽区域形成第一漆层,去除遮蔽结构后再通过二次电泳使遮蔽膜覆盖区域沉积与第一漆层不同颜色的第二漆层,从而将遮蔽结构的图案转移至金属表面。热熔胶遮蔽结构浸润于热水中并通过清洗去除,清洗过程简单,无需使用强碱或其他腐蚀性物质,不会对漆前道电泳漆造成影响,保证了电泳漆的性能;工艺简单,无需印刷,无需固化,大大简化了制程。

[0033] 3. 水解型热熔胶可以制作粉末状、薄膜状及丝状的遮蔽结构,形态多变,可以于金属表面形成点状、网状、规则图案等等相应各种电泳图案,相对于传统的方法其工艺简单,可控性强,形成的图案边界清晰,效果好,成本低;此外,可直接通过加热粘附于金属表面,制程简单,适于实际生产应用

[0034] 以下实施例对本发明作进一步详细说明;但本发明的一种热水溶解型热熔胶及其应用不局限于实施例。

### 具体实施方式

[0035] 一种热水溶解型热熔胶由20%~65%聚乙烯醇、20%~50%基体树脂、3~25%增粘树脂、增塑剂10~50%、0~10%填料及2%~5%功能助剂组成,其中:基体树脂为乙烯-醋酸乙烯共聚物、热塑性聚氨酯、乙烯-乙醇共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯高聚物、聚丙烯酸乙酯、聚酰胺、聚酯中的一种或其组合,优选的为热塑性聚氨酯、聚酰胺,基体树脂的极性优选极性基团含量较高的树脂型号,基体树脂的分子量优选中等分子量的树脂或者中低分子量搭配的树脂体系。

[0036] 增黏剂为松香、改性松香、液体松香、C5石油树脂、C9石油树脂、C5/C9共聚树脂、氢化甲撑茛萸树脂、氢化C9树脂、萜烯树脂、松香酯、氢化松香酯、氧茛萸树脂、萜烯树脂中一种或其组合。

[0037] 填料为硫酸钡、滑石粉、空心微珠、二氧化钛、白炭黑、高岭土、云母粉中的一种或其组合。

[0038] 增塑剂为甘油、乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、丙三醇、己内酰胺、乙酰胺、聚乙二醇、三羟基甲基丙烷、邻苯二甲酸酯中的一种或其组合,优选的为丙三醇、己内酰胺、乙酰胺、聚乙二醇、三羟基甲基丙烷,更优选的为甘油/己内酰胺、甘油/聚乙二醇、甘油/乙酰胺、甘油/三羟基甲基丙烷。

[0039] 功能助剂为润滑剂、抗氧剂、粘度调节剂中一种或其组合。

[0040] 该热水溶解型热熔胶溶解于60℃-95℃的水中,优选的,溶解于80℃~95℃的水中。该热水溶解型热熔胶的软化点为80℃~180℃。

[0041] 在一优选的实施例中,热水溶解型热熔胶由30%~50%聚乙烯醇、25%~40%基体树脂、5~15%增粘树脂、增塑剂15~30%、0~5%填料及2%~4%功能助剂组成。

[0042] 通过对聚乙烯醇的醇解度和聚合度的调节,可以控制热水溶解型热熔胶在水中的溶解温度和溶解速度。在一实施例中,聚乙烯醇的醇解度为99%,聚合度小于1700。在另一实施例中,聚乙烯醇的醇解度小于92%,聚合度为1700以上。在又一实施例中,聚乙烯醇由比例为1.5~10:1的高聚合度中醇解度的聚乙烯醇和低聚合度高醇解度的聚乙烯醇复配形成的,其中低聚合度为800~1200,高醇解度为大于等于98%,高聚合度为1700~2500,中醇解度为92%~98%。例如采用1795和1099复配使用、2492和0899复配使用或者2095和0899

复配使用。

[0043] 制备上述热水溶解型热熔胶的方法,具体是按照上述配比将称量好的增塑剂加入到一定量蒸馏水中搅拌均匀形成混合液,增塑剂总质量与水的质量比为1:5~1:20,再按照上述配比将聚乙烯醇在95℃温度下完全溶解于前述混合液中,搅拌均匀,静置片刻,真空除泡后进行干燥,干燥后得到增塑改性的聚乙烯醇片材,切片备用。

[0044] 然后,按所述配比称量配料,将聚乙烯醇切片和配比中的其余物料用密炼机或挤出机进行熔融共混后再根据需要形成特性形状的掩膜。

[0045] 本发明的热水溶解型热熔胶具有广泛的应用,以下以应用于金属表面的电泳工艺中作为遮蔽结构,以实现多色电泳,在金属表面上形成与遮蔽结构相应的装饰性图案为例进行详细说明。

[0046] 热水溶解型热熔胶形成各种形态图案的遮蔽结构再置于金属表面。举例来说,在一实施例中,热水溶解型热熔胶通过密炼压延、挤出压延或挤出流延等方式成膜,再裁切成预定的形状的薄膜并敷设于金属表面。优选的,可以在压延的时候将共混料压延在网布上,形成网布在膜中间的掩膜,添加网布后,掩膜在热水作用下,可整片掩膜快速从工件上撕下,效率高,节省时间,可更加快速的从工件上清除掉。在另一实施例中,热水溶解型热熔胶采用多孔板挤出模头通过挤出机形成热熔胶网膜,通过控制多孔板的孔数、孔径以及与接收板离型膜的相对位置和相对运动轨迹等形成各式各样网状结构的网膜,可以是不规则的无序网膜,也可以是规则结构的网膜。

[0047] 在又一实施例中,热水溶解型热熔胶通过低温粉碎形成粉末状结构并洒布或静电吸附于预热的金属表面。热水溶解型热熔胶形成各式遮蔽结构置于金属制品的表面后,加热至软化点使其粘附于金属表面,此外亦可通过热压的方式,热压温度为80℃-180℃,热压压力为0.05-0.5kg/cm<sup>2</sup>,时间为10-120s使其固定于金属表面。

[0048] 该遮蔽结构不受金属表面的限制,适用于平面或者曲面结构,应用范围广。

[0049] 接着,对金属表面进行一次电泳处理,通过电泳于金属表面裸露的区域(即未被遮蔽结构覆盖的区域)沉积厚度为5-30μm的第一漆层并对第一漆层进行固化。电泳的固含量为5-15%,pH值为4-5,电压为45-55V,时间为20-50s。由于电泳是以金属本身为电极进行沉积,不导电的热熔胶覆盖的区域不沉积,从而实现了区域式镀漆。对第一漆层的固化可以是紫外固化,于40℃-90℃下烘干2-10分钟后于1500-2500mJ/cm<sup>2</sup>紫外光下进行固化。此外,当采用软化温度较高的热熔胶时,固化是烘干固化,于120℃-180℃下固化20-40分钟。整个电泳工艺在25~40℃内,在此过程中,遮蔽结构几乎不发生溶胀,且本身耐酸碱性好,不受电泳漆影响。

[0050] 一次电泳结束后,将金属表面浸入60℃~95℃热水中10min~60min使遮蔽结构溶解并通过清洗去除。优选的,热水温度可以为80℃~95℃。热水溶解型热熔胶中的聚乙烯醇是水溶性,在熔融共混后基体树脂和聚乙烯醇形成两相网状连续相分散。清洗后再对金属表面进行二次电泳处理,通过电泳在原遮蔽结构覆盖区域沉积与第一漆层颜色相异的第二漆层并对第二漆层进行固化,形成与遮蔽结构形状相应的双色图案,其中该第二漆层的厚度为5-30μm,该二次电泳的固含量为5-15%,pH值为4-5,电压为35-45V,时间为20-50s,固化与第一漆层固化类似。第一漆层和第二漆层所用电泳漆分别添加了不同颜色的颜料,因而颜色相异,举例来说,第一漆层是仿古黑色,第二漆层是红古铜色;或者,第一漆层是褐

色,第二漆层是浅黄色,从而形成了与遮蔽结构相应的双色电泳图案。

[0051] 上述实施例仅用来进一步说明本发明的一种热水溶解型热熔胶及其应用,但本发明并不局限于实施例,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均落入本发明技术方案的保护范围内。